

特集 「土壌汚染と対策技術」

ファイトレメディエーションによるカドミウム汚染土の浄化

硫黄資材を活用したポット試験による検討



松原 隆志



千野 裕之

Phytoremediation of Cadmium-contaminated Soil using Sulfur-oxidizing Bacteria
Pot-level Experiments Utilizing Sulfur Materials

Takashi Matsubara Hiroyuki Chino

Abstract

Cadmium concentration in the paddy soil of our country is relatively high, which could lead to stricter regulation related to cadmium content. Phytoremediation (remediation using function of plants) technology has been considered, but it needs a lot of time for treatment and is of little practical use at this stage. In this study, cadmium was dissolved with sulfur, which was changed to sulfuric acid by sulfur-oxidizing bacteria. Sulfuric acid was mixed with contaminated soil and the relation between the amount of sulfuric acid, pH and the amount of dissolved cadmium was determined. The necessary amount of sulfur was predicted from the amount of sulfuric acid. Plants were selected that are tolerant to soils with low pH and high cadmium concentration. After adding sulfur to the contaminated soil, the selected plants were transferred and the relation between the amounts of sulfur and cadmium taken up by the plants were determined. These results show that Phytoremediation technology using sulfur-oxidizing bacteria was effective in removing cadmium from the paddy soil.

概要

汚染土中のカドミウムを浄化する技術のひとつとしてファイトレメディエーション（植物を利用した浄化技術）が注目されている。ここでは、硫黄酸化細菌が好気条件下で硫黄を硫酸にかえる働きに着目し、土壌のpHを下げ、カドミウムの溶出促進を試みた。まず、汚染土壌に硫酸を加え、添加量とpHの低下およびカドミウム溶出量の関係を見出した。その結果をもとに、汚染土壌に硫黄を添加し、その添加によるpH低下とカドミウム溶出量の関係を見出した。次に、低pHおよび高カドミウムの土壌に耐性で、かつカドミウム吸収能力に優れた植物を選抜した。さらに、汚染土壌に硫黄を添加したうえで、選抜した植物を移植し、硫黄添加量と植物のカドミウム吸収量の関係を見出した。これらの一連の試験から、硫黄酸化細菌を活用したファイトレメディエーション技術によって、カドミウムで汚染された水田土壌を効果的に浄化できる可能性が示された。

1. はじめに

現在、日本の農地のカドミウム基準は、玄米中に1ppm以下と定められており、これまで、国の指導の下、客土による対策が実施されてきた。しかし、世界的には、CODEX(FAO,WHO)が0.2ppmに基準の強化を検討しており、低レベル・広範囲に広がる汚染物質を安価に処理できるファイトレメディエーション技術に、国や地方自治体が関心を示すようになってきている。しかし、ファイトレメディエーション技術は、一般に処理時間がかかるために実用化が困難であった。そこで、カドミウムの溶出を促進させるため、硫黄酸化細菌を利用して好気条件下で硫黄を硫酸に酸化させ、その結果、土壌のpHを低下させ、遊離したカドミウムを植物に吸収・濃縮させて回収する技術を検討した。技術イメージを Fig. 1 に示す。

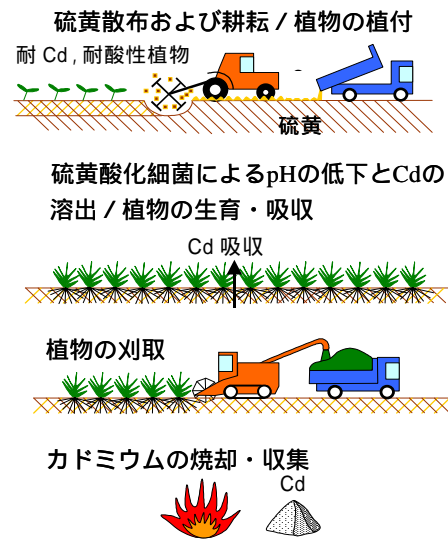


Fig. 1 技術イメージ
Concept of the Technology

2. 対象水田土壌

Photo 1 に示す、AおよびNのカドミウムを含む水田土壌（後者は休耕田）を使用した。0.1M塩酸抽出法によるカドミウム濃度は、A土壌が3.83ppm（10サンプル平均）、N土壌が0.99ppm（10サンプル平均）であった。日本における非汚染農用地土壌中のカドミウム濃度の平均値は0.36ppm（0.1M 塩酸抽出法）である。それぞれの土壌のカドミウム固定形態をFig. 2 に示す。A、Nの土壌とも、鉄・マンガン水和酸化物、炭酸塩との結合の割合が高く、交換性のカドミウムの割合は低くなっていた。なお、従来より、日本の水田土壌のカドミウム固定形態は、交換性が最も高いとされているが、ここではそれ以外の形態も認められた。



Photo 1 供試土壌採取地の水田（A左、N右）
Paddy Field for the Soil Sample (A & N)

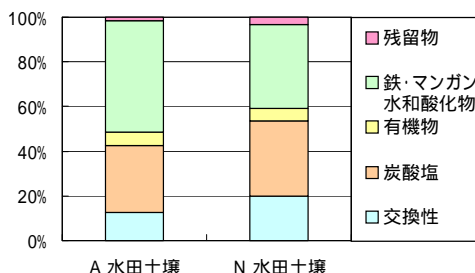


Fig. 2 カドミウムの固定形態
A Form of Fixed Cadmium

3. 硫酸添加によるカドミウムの溶出促進試験

3.1 試験内容与方法

供試土壌に硫酸を滴下することによって、pH低下とカドミウム溶出に必要な硫黄の量を予測する試験を行った。乾土10g相当の水田土壌に、乾土：水=1：2.5になるように純水を加え、1時間スターラーで攪拌してpHを測定した。その後、「1規定硫酸を滴下し10分間攪拌懸濁液のpH測定」の作業を繰り返し、懸濁液のpHを目標pHまで低下させた。滴下した硫酸の量とpHおよびカドミウムの溶出量から滴定曲線を作成し、添加する硫黄の量を予測した。

3.2 試験結果と考察

A土壌の硫酸滴定後のpHとカドミウム溶出量を、Table 1 に示す。滴定後のカドミウム溶出量は、pHが低くなるほど大きくなる傾向が認められた。滴定後pH4以上では、カドミウムはほとんど溶出しなかった。硫酸によりpHを3.5近くまで下げた場合、全量カドミウム中の約10%が溶出し、pH3程度で約20%が溶出するという結果が得られた。これより、pHを低下させることで交換性のカドミウムと、炭酸塩結合のカドミウムの一部は溶出しているものの、それ以外の固定形態についてはpHの低下だけでは溶出しにくいと考えられた。その他の固定形態のカドミウムは、通常の稲作管理ではほとんど溶出しなため、本試験では溶出目標にしないこととした。

4. 硫黄添加によるカドミウムの溶出試験

4.1 試験内容与方法

硫黄添加量とpH低下およびカドミウム溶出量との関係を試験検討した。供試土壌としてA土壌（カドミウム濃度5.3ppm）およびN土壌（カドミウム濃度1.4ppm）を使用した。これら供試土壌を湿土200g（乾土100g）ずつ1Lのピーカーに採り、これに硫黄華を乾土100gあたり0g、0.1g、0.2g、0.4gの4水準量を添加・攪拌した。添加量に

Table 1 硫酸滴定とpH、カドミウム溶出量(A土壌)
Relation between Sulfuric Acid, pH and Dissolved Cd

滴下1N硫酸量 (ml)	pH	カドミウム溶出量 (mg/kg)	カドミウム溶出率 (%)
0	5.7	0	0
0.55	4.2	0.15	2.8
1.05	3.7	0.45	8.5
2.22	3.2	0.95	17.9

ついては、3章の結果から算出した。ピーカー8個を、水分の蒸発を防ぐため、プラスチックボックスに入れ、さらに人工気象室内で温湿度管理した。定期的に水分量の確認（不足していれば追加）および攪拌を行い、pH値と溶出カドミウム濃度を測定した。

4.2 試験結果と考察

A土壌のpH変化とカドミウム溶出量変化をFig. 3 と Fig. 4 に示した。pH変化について、硫黄添加量0.4g/乾土100gのA土壌は、試験開始35日後までpHが低下し、最低のpH3.5になった。それ以降は試験終了までの約230日で徐々に上昇し、終了時にはpH4.1となった。硫黄添加量が多いほどpH低下が大きくなった。カドミウム溶出量の変化に関して、硫黄を添加しない土壌では、カドミウムは全く溶出せず、硫黄添加量が多いほど溶出量が大きくなった。硫黄添加量0.4g/乾土100gのA土壌は試験開始70日後まで増加し続け、最高濃度は1.59ppm、土壌中の全カドミウム量を100%とした溶出率は33.7%で、それ以降は少しずつ低下した。その際、pHは約3.5以下に低下しないにもかかわらず、カドミウムの溶出が継続する傾向が認められた。十分量の硫黄添加で試験した結果であるが、カドミウム溶出率は34%に達した。この溶出率は硫黄添加で得られる最大値と考えられ、pH3.5で、溶出可能なカドミウムがほぼ溶出したと考えられた。植物の耐酸性能力の限界はpH3.5前後であるため、植物のカドミウム吸収促進を期待できると考えられ

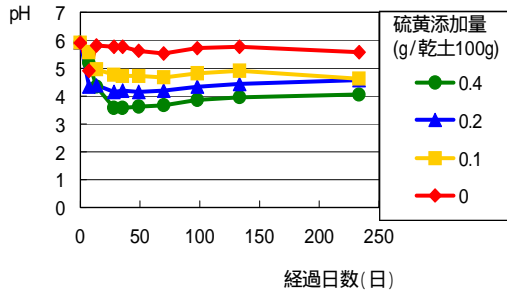


Fig. 3 pH変化 (A土壌)
Variation in pH (A Soil)

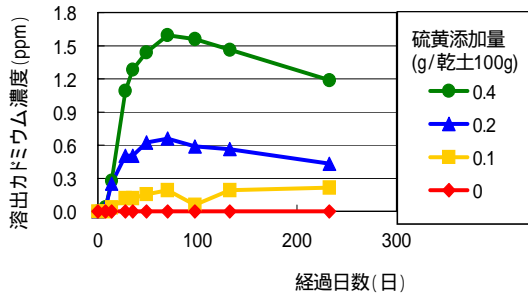


Fig. 4 溶出カドミウム濃度変化 (A土壌)
Concentration of Dissolved Cadmium (A Soil)

た。N土壌についても同様の傾向が得られた。

5. 植物によるカドミウム吸収能評価試験

5.1 試験内容と方法

実汚染土に適用するための、低pH、高カドミウム濃度に耐え、しかもカドミウム吸収能力に優れた植物の評価を水耕栽培によるポット試験で行った。供試植物としてミゾソバ(*Polygonum thunbergi*)、イグサ(*Juncus effuses L.*)、ヨモギ(*Artemisia princeps Pampam.*)、ゲンバユスズナ(*Thlaspi arvense L.*)を使用した。試験区はPhoto 2 に示す1/5000aワグネルポットにエアレーション装置を付けた水耕栽培とし、培養液の条件を硫酸カドミウム水溶液、1規定硫酸水溶液 (pH調整用) によってTable 2 のように4水準に設定した。培溶液1水準あたり1ポットずつで1植物あたり4ポット、対照区として植物を植えない区を培溶液1水準あたり1ポットずつ、合計20ポットとした。植物の植付けは、1ポットあたり3個体とした。ただし、イグサは1個体を茎葉10本の束とした。開始時は全ポット「pH 5.5-カドミウム濃度 0ppm」として、1週間毎にpHを低くし、カドミウム濃度を増加させ、3週間で所定の水準に植物を馴化させた。植物は温室内で温湿度管理を行い、標準的な植栽法で育成した。定期的に培溶液交換を行い、植物の活力、草丈、培溶液のカドミウム減少量を測定した。試験終了後、植物の乾燥重量および植物体内のカドミウム濃度を測定した。

5.2 試験結果と考察

植物活力度評価の結果をFig. 5 に示す。イグサは植物活力度で、高い数値を保持していた。ミゾソバはイグサ

Table 2 培養液のpH, Cd濃度条件
pH and Cd Concentration of the Culture Solution

	1週	2週	3週	4週以降	
pH 5.5 - Cd 0ppm	→	→	→	→	*3週間かけて、 4段階培溶液に 植物を馴化
pH 4.5 - Cd 0.5ppm	→	→	→	→	
pH 3.5 - Cd 1.0ppm	→	→	→	→	
pH 2.5 - Cd 2.0ppm	→	→	→	→	



Photo 2 温室内に設置した水耕栽培試験区
Test Plots of Water Culture in Green House

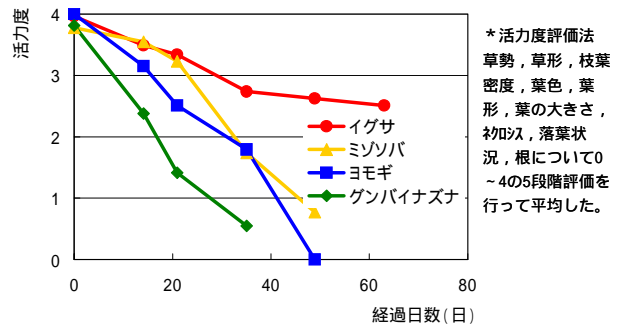


Fig. 5 植物活力度評価 (pH3.5 Cd 1.0ppm)
Estimation of Plant Vigor

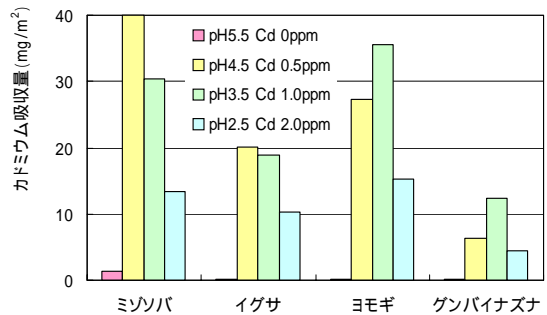


Fig. 6 単位面積あたりのCd吸収量
Amount of Absorbed Cadmium

に次ぐ生育力が認められた。ヨモギ、ゲンバユスズナの生育力は低かった。各植物の単位面積あたりのカドミウム吸収量はFig. 6 に示すとおりであり、ミゾソバが最も大きかった。「pH 4.5 - カドミウム濃度 0.5ppm」と「pH 3.5 - カドミウム濃度 1.0ppm」の条件下では、すべての植物で、カドミウム量が多い傾向にあった。また、培養液に最も多くのカドミウムが含まれていた「pH 2.5 - カドミウム濃度 2.0ppm」の条件下では、植物が十分生育できなかったため、植物体中のカドミウム量が少なかったと考えられた。植物生育とカドミウム吸収の両面から考えて、有用植物として、強い生育力を持つイ

グサ, 高い吸収能力と比較的強い生育力を持つミゾソバを以下の試験に用いることとした。

6. カドミウム汚染土の浄化試験

6.1 試験内容と方法

カドミウム汚染土壌に硫黄を添加後, 植物を植付け, 植物および土壌中のカドミウム量変化から浄化の程度をポット試験で評価した。供試土壌として4章と同じA土壌を使用した。供試植物として低pHおよび高カドミウム濃度下で選抜したイグサおよびミゾソバを使用した。添加した硫黄は4章と同等の割合で4水準とした。試験区は, Table 3 に示した条件で, Photo 3 に示すように, 供試土壌を1/5000aワグネルポットに約1700gずつ採り, 硫黄添加量1水準あたり2ポットずつで1植物あたり8ポット, 対照区として植物を植えない区を硫黄添加量1水準あたり1ポットずつ, 合計20ポットとした。植物の植付けは, イグサを1ポットあたり茎葉10本の束を5束, ミゾソバを1ポットあたり5本, それぞれ8ポットずつ植えた。植物は人工気象室内で湿度管理を行い, 標準的な植栽法で育成した。土壌含水比は, テンシオメータでpF値を確認しながら灌水量を調整し, 畑土壌程度に低下させて管理した。定期的に, 植物の活力と草丈を計測し, 無植物区土壌のpHとカドミウム溶出量を測定した。試験開始時と終了時に植物体の乾物重, カドミウム量, 土壌のpH, カドミウム溶出量, 全カドミウム量を測定した。

6.2 試験結果と考察

試験終了時におけるイグサの単位面積あたりの部位別カドミウム吸収量をFig. 7 に示した。イグサの植物体全体の吸収量は, 硫黄添加量が多いほど大きい値を示した。部位別の吸収量は, 地下茎, 根に比べて茎葉中に多いことが分かった。また, 硫黄添加量が多いほど, 茎葉中へのカドミウム吸収率が高いことが分かった。カドミウム吸収後の植物からカドミウムを回収することを想定した場合, 作業上容易な地上部分に吸収が大きいことは有利であるといえた。単位面積あたりの溶出カドミウム量に対する植物の吸収率をFig. 8 に示す。硫黄添加量0.4g/乾土100gの条件においても植物の吸収率は約20%と比較的良好な数値を示した。吸収率は硫黄添加量に伴い低下する傾向が認められた。この問題を解決するため, バイオマス量の大きい植物種の選択が必要であると考えられる。なお, ミゾソバは生育が不安定で, 使える時期に限られるなどの問題が明らかになった。

7. まとめ

A土壌は, pH値を3.5前後とすることで, カドミウム溶出量を限界近くまで増加でき, 植物への吸収が期待された。イグサのカドミウム吸収が茎葉部位に顕著で, カドミウム回収技術の確立にとって有利な結果であった。実際に溶出したカドミウムに対する植物の吸収率は

Table 3 試験区条件
Experimental Conditions

供試植物	硫黄添加量 (g/乾土100g)			
	0	0.1	0.2	0.4
イグサ	2連	2連	2連	2連
ミゾソバ	2連	2連	2連	2連
無植物	1連	1連	1連	1連



Photo 3 人工気象室内に設置した土耕栽培試験区
Test Plots of Soil Culture in Phytotron

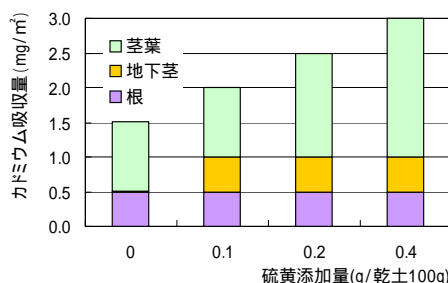


Fig. 7 単位面積あたりのCd吸収量 (イグサ)
Amount of Absorbed Cadmium (*Juncus effuses L.*)

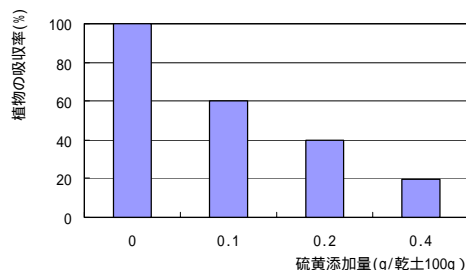


Fig. 8 単位面積あたりのCd吸収比 (イグサ)
Ratio of Absorbed Cadmium (*Juncus effuses L.*)

高く, 植栽条件の見直しを行うことで, 本技術を実用化できると考えられた。しかし, 一方で低pH条件下における植物の生育低下の問題点や, 硫黄添加後に農地利用をした場合の問題点がある。これらを解決するために, 今後, 実用を目指してさらに検討を行っていききたい。

参考文献

- 1) 伊藤秀文, 飯村康二: 水稻によるカドミウムの吸収・移行および生育障害, 北陸農業試験場報告 第19号, pp.71~139. (1976)
- 2) Theresa Kearney, Chris Holroyd and Harry Eccles: A Laboratory Nioremediation Process to Treat Heavy Metal Contaminated Soils, In Situ and On-Site Nioremediation, Vol.3, pp.429~433